

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000616

International filing date: 19 January 2005 (19.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-066365  
Filing date: 09 March 2004 (09.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

24. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   3 月   9 日  
Date of Application:

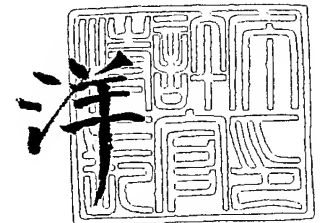
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 6 6 3 6 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 6 6 3 6 5 ]

出      願      人            九州電力株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   3 月   4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 0410114TT0  
【提出日】 平成16年 3月 9日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C01J 23/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 福岡県福岡市中央区渡辺通二丁目 1 番 8 2 号 九州電力株式会社  
                                内  
    【氏名】 内田 佳孝  
【発明者】  
    【住所又は居所】 福岡県福岡市中央区渡辺通二丁目 1 番 8 2 号 九州電力株式会社  
                                内  
    【氏名】 渕野 裕  
【発明者】  
    【住所又は居所】 福岡県福岡市中央区渡辺通二丁目 1 番 8 2 号 九州電力株式会社  
                                内  
    【氏名】 辻本 敬吾  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000164438  
    【氏名又は名称】 九州電力株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100082164  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 小堀 益  
    【電話番号】 092-451-8781  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100105577  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 堤 隆人  
    【電話番号】 092-451-8781  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 007087  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

ナフサ又は灯油相当の炭化水素と水蒸気を反応させて水素含有ガスを製造する触媒として、

酸化ニッケルと酸化ランタンを含み、その一部ないし全てがペロブスカイト型構造をとることを特徴とする改質触媒組成物。

**【請求項 2】**

前記ペロブスカイト構造を有する組成物を酸化物上に形成させたものを担体とすることを特徴とする請求項 1 記載の改質触媒組成物。

**【請求項 3】**

前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体にニッケルが担持されていることを特徴とする請求項 1 記載の改質触媒組成物。

**【請求項 4】**

前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体にルテニウムが担持されていることを特徴とする請求項 1 に記載の改質触媒組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】改質触媒組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナフサ又は灯油相当の炭化水素を水蒸気改質して水素を製造する際、効果的に水素を製造し、長時間活性を維持することができる改質触媒組成物に関する。

【0002】

更に詳細にはナフサ又は灯油相当の液状炭化水素を原料とする水素製造方法に関し、低い水蒸気／炭化水素比で改質反応を行ってもカーボン生成が少なく、長時間連続運転に耐えられる水蒸気改質触媒組成物に関する。

【背景技術】

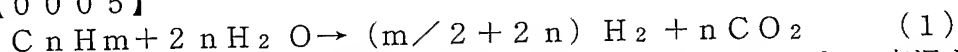
【0003】

近年、環境問題から、新エネルギー技術の開発が盛んであり、その一つとして、作動温度が100℃以下の低温で、起動、停止性に優れている固体高分子形燃料電池(P E F C)が提案されている。固体高分子形燃料電池は利用する燃料により、燃料改質部を組み込まない純水素型、炭化水素(天然ガス、L P ガス、ナフサ、灯油等)改質型の二種類に分けられる。しかしながら、現状では、水素供給インフラが存在しないため、当面は既存の天然ガス、L P ガス、ナフサ、灯油等の燃料供給インフラを使用した炭化水素改質型が現実的とされている。

【0004】

炭化水素から水素を製造するプロセスは通常、水蒸気改質、CO 変成、CO 選択酸化ないし吸着分離からなっている。この中でも炭化水素の水蒸気改質反応は(1)式の反応によって行われる。

【0005】



反応(1)は吸熱反応で、平衡上の理由もあり500～900℃の高温が必要とされ、古くよりNi／アルミナ触媒が広く使用されている(例えば、特許文献1参照)。このように、改質処理は高温で行われるため改質触媒の劣化を抑制し、長寿命化を図ることは極めて重要である。

【0006】

該改質触媒の劣化の要因は解明された状況にはないものの、ニッケルのシンタリング(担持されたニッケルの微粒子が凝集して大きな粒子となることによって比表面積が低下するため活性劣化につながる)や炭素質の析出であると一般に考えられている。この対策として、ルテニウムなどの貴金属を用いたり(例えば、特許文献2参照)、Ni-Mg-O系固溶体としたり(例えば、特許文献3参照)、Ni/CaTiO<sub>3</sub>ペロブスカイトとすること(例えば、特許文献4参照)などが試みられている。

【0007】

さらに、反応条件として、水蒸気／炭素比(モル比)(以下、S/Cと略す)を大きくすることにより炭素が析出しないようにしている。しかしながら、省エネルギー的観点から、より低いS/Cで長期運転できる改質器が望まれ、このような条件下で長寿命な触媒が必要であるが、従来の触媒では殆ど見当たらない。

【特許文献1】特開平4-363140号公報

【特許文献2】特開平10-52639号公報

【特許文献3】特開平9-77501号公報

【特許文献4】特開平10-194703号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで、本発明は、ナフサ又は灯油相当の炭化水素の水蒸気改質において低いS/Cで高濃度の水素を製造し、長期間活性を維持できる改質触媒組成物を提供することを目的と

する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の改質触媒組成物は、ナフサ又は灯油相当の炭化水素と水蒸気を反応させて水素含有ガスを製造する触媒として、酸化ニッケルと酸化ランタンを含み、その一部ないし全てがペロブスカイト型構造をとることを特徴とする。

【0010】

前記構成において、前記ペロブスカイト型構造を有する組成物をアルミナ、シリカ、ジルコニアなどの酸化物上に形成させたものを担体としたり、前記ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体にニッケルやルテニウムを担持させたりすることができる。

【発明の効果】

【0011】

本発明の改質触媒組成物により、低いS/Cで高濃度の水素を長期間安定して製造することができる。したがって、ナフサ、灯油等の液状炭化水素を水蒸気改質に水素を製造する際、効果的に水素を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

例えば、共沈法によって本発明のペロブスカイトを得る場合においては、通常、次のようにして調製される。すなわち、Ni、Laの硝酸塩のような無機塩化合物を水に溶かして、完全な金属塩水溶液とする。これとは別に、ナトリウムまたはカリウムのいずれかの炭酸塩、炭酸水素塩、シュウ酸塩、水酸化物、なかでも炭酸ナトリウムが特に好ましいが、これを攪拌下で60℃の水に溶かして沈殿剤水溶液とする。沈殿剤水溶液に先の金属塩水溶液を攪拌下60℃で滴下し、沈殿物を生成する。沈殿物が得られたら、ろ過後、水による洗浄を繰返し、80℃以上の温度で16時間乾燥する。次にそれをマッフル炉で800℃、2時間焼成してLaNiO<sub>3</sub>ペロブスカイト型酸化物担体を得た。

【0013】

また、ペロブスカイト型化合物をアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアといった酸化物の上に形成する場合は、上記の沈殿剤水溶液中に各酸化物のゾルないし水酸化物を混合しておき、ここに金属塩水溶液を滴下、沈殿を生成させ、以下、同様の処理を行うことによってLaNiO<sub>3</sub>ペロブスカイト型酸化物担体を得た。

【0014】

上記担体にニッケルやルテニウムを担持する方法としては、含浸法などの公知の方法を用いることができる。

【0015】

ニッケルとしては、塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、シュウ酸ニッケルなどの金属塩を用いることができるが、熱分解後に陰イオンが触媒上に残りにくいという点で硝酸ニッケルを用いることが特に好ましい。ニッケルの担持量は0.1～10質量%である。0.1質量%未満であると、活性向上の効果が小さく、逆に10質量%を超えると、その担持量に見合う活性の向上がみられず、また、炭素析出が増加する。このようなことから最適な範囲として1～10質量%が最も好ましい。

【0016】

ルテニウムについても同様に、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウムなどの金属塩を用いることができるが、溶解性、取扱いの容易さから塩化ルテニウム水和物が好ましい。また担持量は0.5～5質量%でよいが、ニッケルと同様な理由により、担持量として最適な範囲は0.5～3質量%が最も好ましい。

【0017】

ペロブスカイト型担体にニッケルを担持させる方法は、通常、含浸法であり、例えば、所定量の硝酸ニッケルを含む水溶液に先のように調製したLaNiO<sub>3</sub>酸化物担体を含浸させ、水分を蒸発乾固させた後、マッフル炉で500℃、2時間焼成することにより触媒

とした。ルテニウムを担持させる方法も同様である。

#### 【0018】

このようにして得られた触媒粉末を圧縮成型により成型した後、2～3 mm位の大きさにカットして反応に供した。

#### 【0019】

S/Cの値は実施例では $S/C=1.5\sim 4$ （シクロヘキサン）、 $S/C=4.0$ （ナフサ）であるが、経済的に使用可能と考えられる範囲の値は2～5の範囲で選定される。この時、希釈剤として窒素などの不活性ガスを共存させてもよい。これらの反応ガスを触媒を充填した反応器に供給し、通常300～900℃、好ましくは400～700℃の温度で反応を行う。反応圧力は、通常、常圧～3 MPa、好ましくは常圧～1 MPaの範囲で行う。反応液の空間速度(LHSV)は $1\sim 10\text{ h}^{-1}$ 、好ましくは $2\sim 5\text{ h}^{-1}$ で行う。また、本発明を実施する場合は、触媒は固定床、移動床もしくは流動床のいずれの態様でも用いることができる。以下に示した実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 【実施例1】

##### 【0020】

##### 実施例

炭酸ナトリウム19.08 gを水225 mlに溶解させ、これにアルミナゾル(日産化学工業製520、30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )6.82 gを加えた後、攪拌下60℃とした。次いで硝酸ランタン六水和物21.65 gと硝酸ニッケル六水和物14.54 gを水182 mlに溶解させた水溶液を上記の炭酸ナトリウムを含む水溶液に少量ずつ加え、沈殿物を生成させた後、60℃で1時間攪拌を続けた。得られた沈殿物をろ過し、温水洗浄する操作を繰返し行い、ろ液のpHが8以下になった後に、80℃、16時間乾燥した。その後、800℃、2時間焼成して $\text{LaNiO}_3$ ペロブスカイト構造を有する担体を得た。

##### 【0021】

得られた担体粉末3.00 gと硝酸ニッケル六水和物0.299 gを水9 mlに溶解させた水溶液に投入し、水分を蒸発乾固した後、80℃、12時間以上乾燥後、500℃、2時間焼成することにより2% Ni担持 $\text{LaNiO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒を得た。

##### 【0022】

##### 比較例

アルミナ粉(住友化学工業製、NK124の粉末)30.00 gと軽質酸化マグネシウム(キシダ化学製)0.96 gを十分に混合した後、空气中800℃で3時間焼成し担体を得た。これを三塩化ルテニウム(Ru含有量40%)0.256 gを純粋30 mlに溶解させた液に浸漬し、水分を蒸発させ、さらに60℃15時間乾燥させた。得られた乾燥物をテトラヒドロホウ酸ナトリウム(キシダ化学製)0.034 gを溶解させた水溶液45 mlに投入し、還元処理を行い、液切り後、60℃、15時間乾燥することにより、0.5%  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 触媒を得た。

##### 【0023】

代表的炭化水素としてシクロヘキサンを選択し、これの水蒸気改質反応を行った。すなわち、内径22φのステンレス製反応管に、触媒を2～3 mmに成型したものを10 ml充填し、水素気流中で700℃、2時間還元した後、以下の条件で反応試験を行った。

##### 【0024】

##### 反応条件:

反応温度: 300、400℃

原料: シクロヘキサン

LHSV:  $4\text{ h}^{-1}$

S/C: 1.5、2.5、4.0

圧力: 0.1 MPa

反応生成ガス中の水素濃度を表1に示す。

【表 1】

	触媒	温度/℃	S/C	生成物中の水素濃度
実施例 1	2%Ni/LaNiO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	1.5	40.9
			2.5	44.2
			4.0	44.1
		400	1.5	37.8
			2.5	44.2
			4.0	44.7
比較例 1	0.5%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	300	1.5	29.9
			2.5	32.2
			4.0	43.9
		400	1.5	36.3
			2.5	42.5
			4.0	44.2

## 【0025】

表 1 から、本実施例の改質触媒組成物により比較例 1 に比べて高濃度の水素が得られることが分かった。

## 【実施例 2】

## 【0026】

同様に前記実施例及び前記比較例の触媒各 10 ml を用い以下の条件下でナフサ水蒸気改質の触媒活性評価を行った。

## 【0027】

反応条件:

還元処理温度: 700℃

反応温度: 400、500、600℃

ナフサ: 硫黄分 0.04 質量%、パラフィン系炭化水素分 90.6 容量%、  
オレフィン系炭化水素 0.3 容量%、ナフテン系炭化水素 7.2 容量%、  
アロマテック系炭化水素 1.9 容量%

LHSV: 4 h<sup>-1</sup>

S/C: 4.0

圧力: 0.1 MPa

反応生成ガス中の水素濃度を表 2 に示す。



【表 2】

	触媒	温度/℃	生成物中の水素濃度/%
実施例 1	2%Ni/LaNiO <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	45.4
		500	46.4
		700	46.8
比較例 1	0.5%Ru/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	400	32.8
		500	37.4
		700	37.4

## 【0028】

表 2 から、ナフサの場合においても実施例 1 と同様に、本実施例の改質触媒組成物により比較例 1 に比べて高濃度の水素が得られることが分かった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ナフサ又は灯油相当の炭化水素の水蒸気改質において低いS/Cで高濃度の水素を製造し、長期間活性を維持できる改質触媒組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】

ナフサ又は灯油相当の炭化水素と水蒸気を反応させて水素含有ガスを製造する触媒として、酸化ニッケルと酸化ランタンを含み、その一部ないし全てがペロブスカイト型構造をとる改質触媒組成物。前記ペロブスカイト型構造を有する組成物をアルミナ、シリカ、ジルコニアなどの酸化物上に形成させたものを担体としたり、前期ペロブスカイト型構造を有する組成物を担体として、該担体にニッケルやルテニウム担持させたりすることができる。

【選択図】 なし

特願 2004-066365

出願人履歴情報

識別番号

[000164438]

1. 変更年月日

1990年 8月13日

[変更理由]

新規登録

住所

福岡県福岡市中央区渡辺通2丁目1番82号

氏名

九州電力株式会社